

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-250812

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int. Cl.

G02B 5/20
G09D 11/00
G02B 5/22
G03F 7/004
// C09B 47/10

(21)Application number : 2001-382455

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.2001

(72)Inventor : OKUTSU SATOSHI
FUJITA KENICHI
KODAMA YUKIO
TOYODA ICHIRO
HIRASAWA YUJI
SAWAMURA MASASHI

(30)Priority

Priority number : 2000390822 Priority date : 22.12.2000 Priority country : JP

(54) COLORING COMPOSITION FOR COLOR FILTER AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring composition for a color filter yielding a brighter green filter and the color filter.

SOLUTION: The coloring composition for the color filter contains a colorant carrier consisting of a transparent resin, a precursor therefor or a mixture of them and a green colorant consisting of a halogenated copper phthalocyanine pigment and at least one kind of halogenated hetero-metal phthalocyanine pigment with a central metal selected from among the group consisting of Mg, Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Sn dispersed in the colorant carrier and has 1-80 mol% content of the halogenated hetero-metal phthalocyanine pigment taking the total amount of the green colorant as a standard, and the color filter is equipped with at least one red filter segment, at least one blue filter segment and at least one green filter segment and at least one green filter segment is formed with the coloring composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-250812
(P2002-250812A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002. 9. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 2 5
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/22		G 0 2 B 5/22	4 J 0 3 9
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5
// C 0 9 B 47/10		C 0 9 B 47/10	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-382455(P2001-382455)
 (22) 出願日 平成13年12月17日 (2001. 12. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-390822(P2000-390822)
 (32) 優先日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキ製造株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (72) 発明者 奥津 聡
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 藤田 健一
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 兒玉 幸生
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色組成物およびカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 より明度の高い緑色フィルタを与えるカラーフィルタ用着色組成物およびカラーフィルタの提供。

【解決手段】 透明樹脂、その前駆体またはそれらの混合物からなる着色料担体と、該着色料担体に分散されたハロゲン化銅フタロシアニン顔料および中心金属がMg, Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Snからなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料からなる緑色着色料を含み、かつ該ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が、緑色着色料の全量を基準として1～80モル%であるカラーフィルタ用着色組成物、および少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの青色フィルタセグメント、および少なくとも1つの緑色フィルタセグメントを具備し、該少なくとも1つの緑色フィルタセグメントが前記着色組成物から形成されているカラーフィルタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明樹脂、その前駆体またはそれらの混合物からなる着色料担体と、該着色料担体に分散されたハロゲン化銅フタロシアニン顔料および中心金属がMg, Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Snからなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料からなる緑色着色料を含み、かつ該ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が、緑色着色料の全量を基準として1～80モル%であることを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項2】ハロゲン化銅フタロシアニン顔料が、1分子内に8～16個の臭素を含むことを特徴とする請求項1記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項3】ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料が、1分子内に8～16個の臭素を含むことを特徴とする請求項1または2記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項4】少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの青色フィルタセグメント、および少なくとも1つの緑色フィルタセグメントを具備し、該少なくとも1つの緑色フィルタセグメントが請求項1ないし3いずれか記載の着色組成物から形成されているカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー液晶表示装置や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタ用着色組成物、およびこの着色組成物を用いたカラーフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】カラーフィルタは、ガラス等の透明な基板の表面に2種以上の異なる色相の微細な帯（ストライプ）状のフィルタセグメントを平行または交差して配置したもの、あるいは微細なフィルタセグメントを縦横一定の配列で配置したものからなっている。フィルタセグメントは、数ミクロン～数100ミクロンと微細であり、しかも色相毎に所定の配列で整然と配置されている。カラー液晶表示装置に用いられているカラーフィルタの上には、一般に液晶を駆動させるための透明電極が蒸着あるいはスパッタリングにより形成され、さらにその上に液晶を一定方向に配向させるための配向膜が形成されている。これらの透明電極および配向膜の性能を充分に得るには、その形成工程を一般に200℃以上好ましくは230℃以上の高温で行う必要がある。

【0003】このため、現在、カラーフィルタの製造方法としては、耐光性、耐熱性に優れる顔料を着色剤とする顔料分散法と呼ばれる方法が主流となっており、主に下記の2通りの方法でカラーフィルタが製造されている。第1の方法では、感光性透明樹脂溶液中に顔料を分散したものをガラス等の透明基板に塗布し、乾燥により

溶剤を除去した後、一つのフィルタ色のパターン露光を行い、次いで末露光部を現像工程で除去して1色目のパターンを形成、必要に応じて加熱等の処理を加えた後、同様の操作を全フィルタ色について順次繰り返すことによりカラーフィルタを製造することができる。

【0004】第2の方法では、透明樹脂溶液中に顔料を分散したものをガラス等の透明基板に塗布し、乾燥により溶剤を除去した後、その塗膜上にポジ型レジスト等のレジストを塗布し、一つのフィルタ色のパターン露光を行い、現像してレジストパターンを形成し、これをエッチングレジストとして、レジストパターンの付着していない顔料分散塗膜をエッチング液で除去し、レジスト塗膜を剥離して1色目のパターンを形成、必要により加熱等の処理を加えた後、同様の操作を全フィルタ色について順次繰り返すことによりカラーフィルタを製造することができる。なお、レジストの現像と顔料分散塗膜のエッチングを同時に行うこともできる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記方法において、緑色フィルタの製造には、従来よりハロゲン化銅フタロシアニングリーン顔料を含む着色組成物が用いられている。銅フタロシアニンには分子構造上16個のハロゲンが導入でき、塩素のみが導入された C.I. Pigment Green 7 と、臭素と塩素が導入された C.I. Pigment Green 36 が知られている。一般に、臭素導入量が多いほど可視光の透過波長領域が長波長側にシフトするが、カラーフィルタの緑色フィルタとしては透過波長領域がより長波長側にあるほうがXYZ表色系の3刺激値の中の明度（Y値）が高くなるため、一般に C.I. Pigment Green 36 が用いられている。

【0006】しかし、臭素導入量には限界があり、更に明度を向上させるために、より長波長側に透過領域がシフトした緑色着色用組成物が求められていた。そこで、本発明の目的は、より明度の高い緑色フィルタを与えるカラーフィルタ用着色組成物およびカラーフィルタを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料と、中心金属である銅を積極的に異種金属に置換したハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料とを特定の比率で含む着色組成物を用いることにより、透過波長領域が長波長側にシフトし、より明度の高い緑色フィルターが得られることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、透明樹脂、その前駆体またはそれらの混合物からなる着色料担体と、該着色料担体に分散されたハロゲン化銅フタロシアニン顔料および中心金属がMg, Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Snからなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化異種

金属フタロシアニン顔料からなる緑色着色料を含み、かつ該ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が、緑色着色料の全量を基準として1〜80モル%であることを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物を提供する。

【0009】本発明の着色組成物において、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料は、1分子内に8〜16個の臭素を含むことが好ましい。また、本発明の着色組成物において、ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料は、1分子内に8〜16個の臭素を含むことが好ましい。また、本発明は、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの青色フィルタセグメント、および少なくとも1つの緑色フィルタセグメントを具備し、該少なくとも1つの緑色フィルタセグメントが上記本発明の着色組成物から形成されているカラーフィルタを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の着色組成物は、透明樹脂、その前駆体またはそれらの混合物からなる着色料担体と、この着色料担体に分散された緑色着色料を含有する。緑色着色料は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料およびハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料からなる。着色料担体は、得られる緑色フィルタセグメントにおいて樹脂質バインダーを提供する。

【0011】本発明に使用されるハロゲン化銅フタロシアニン顔料として具体的には、塩素のみが導入されたC. I. Pigment Green 7や、臭素と塩素が導入されたC. I. Pigment Green 36が挙げられる。なかでも、透過波長領域がより長波長側にあるため、臭素が導入されたハロゲン化銅フタロシアニン顔料、例えばC. I. Pigment Green 36が好適に用いられる。ハロゲン化銅フタロシアニン顔料は、透過波長領域が長波長側になるため、1分子内に平均して8〜16個の臭素を含むことが好ましく、平均して12〜16個のより臭素を含むことがより好ましい。

【0012】ハロゲン化銅フタロシアニン顔料と共に緑色着色料を構成するハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料は、緑色フィルタセグメントの透過波長領域をより長波長側にシフトさせる働きをするものである。ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の中心金属は、Mg, Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Snから選ばれる少なくとも1種の異種金属である。ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料は、中心金属が異なる2種類以上を混合して用いることもできる。また、中心金属がAl, Si, Ti, V, Mn, Fe, Ge, Snなどの3価または4価の金属の場合、軸置換基が存在する。軸置換基としては、-F, -Cl, -Br, -I等のハロゲン、アルコキシ基、フェノキシ基、=O等が挙げられるがこれらに限定するものではない。

【0013】ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料のハロゲンは全て塩素でもよいが、透過波長領域がより長

波長側にあるため、臭素が導入されたハロゲン化銅フタロシアニン顔料が好適に用いられる。ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料は、透過波長領域が長波長側になるため、1分子内に平均して8〜16個の臭素を含むことが好ましく、平均して12〜16個のより臭素を含むことがより好ましい。

【0014】本発明において、ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量は、緑色着色料（ハロゲン化銅フタロシアニン+ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料）の全量を基準として、1〜80モル%、好ましくは5〜60モル%、さらに好ましくは9〜45モル%である。ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が1モル%未満の場合は、透過波長領域が長波長側にならず、ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が80モル%を越えると、透過波長領域がより長波長側になるが緑色としては色が薄くなり彩度が低くなるため、本発明には不適当である。

【0015】本発明に使用される緑色着色料は、例えば、粗製異種金属フタロシアニン顔料を既知の方法でハロゲン化したものと粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料を混合する方法や、異種金属化合物の存在下で粗製銅フタロシアニン顔料をハロゲン化することにより、銅の一部が異種金属で置換された粗製ハロゲン化（銅/異種金属）フタロシアニン顔料を合成する方法等により製造することができる。また、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料の銅の一部を異種金属で置換する方法によっても製造することができる。

【0016】上記方法で得られた粗製ハロゲン化（銅/異種金属）フタロシアニン顔料は粒子の形状が無定形に近く、このままでは分散が困難であるため、既知の方法で結晶成長させることが好ましい。結晶成長させる方法としては、無定形の上記粗製ハロゲン化（銅/異種金属）フタロシアニン顔料を有機溶剤中に分散し、加熱することにより結晶成長させる方法、および機械的なシェアを加えながら加熱して結晶成長させる方法などがある（以後これらの工程を顔料化処理と呼ぶ）。

【0017】具体的には、前者の顔料化処理方法の一例として、無定形の粗製ハロゲン化（銅/異種金属）フタロシアニン顔料を約5〜30重量倍のキシレンと混合し、攪拌しながらキシレン還流下で煮沸することにより結晶成長させる方法が挙げられる。また、後者の顔料化処理方法の一例としては、無定形の粗製ハロゲン化（銅/異種金属）フタロシアニン顔料と水溶性無機塩と少量の水溶性有機溶剤の混合物を、ニーダーを用いて加熱しながら混練することにより結晶成長させる、ソルトミリングと呼ばれる方法が挙げられる。ただし、カラーフィルタには透明性が要求されるため、上記顔料化処理による結晶成長は、得られる顔料の一次粒子の平均粒径が0.1μm以下、特に0.05μm以下になる程度にとどめることが好ましい。

【0018】顔料化処理に用いられる溶剤としては、上記キシレンの他に、トルエン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、メチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール等の炭化水素系溶剤、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロプロパン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロトールエン等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ペンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶剤、フェノール、クレゾール等のフェノール系溶剤、ジブチルエーテル、アニソール、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブチルメチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶剤、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセタート、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、プロピオン酸ブチル、安息香酸エチル、マレイン酸ジエチル、エチレングリコールモノアセタート等のエステル系溶剤、ニトロベンゼン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール等の溶剤をあげることができる。これらの溶剤は単独でまたは混合して用いることができる。また、非水溶性の溶剤を活性剤で水に分散したエマルジョンを用いることもできる。

【0019】上記ソルトミリングは、粗製顔料と水溶性無機塩および水溶性有機溶剤を混合して、加熱しながら混練した後、水洗により無機塩と高沸点溶剤を除去することによって顔料化処理する方法である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して粗製顔料が破砕され、それにより活性面が生じて、結晶成長がおこると考えられている。従って、混練時は粗製顔料の破砕と結晶成長が同時に起こり、混練条件により得られる顔料の一次粒子径が異なる。ソルトミリングで顔料化処理を行う場合には、加熱により結晶成長を促進する必要があり、加熱温度は70～150℃が好ましい。加熱温度が70℃未満の場合は、結晶成長が十分に起こらず、顔料粒子の形状が無定形に近くなるため好ましくない。一方、加熱温度が150℃を越える場合は、結晶成長が進みすぎ、顔料の一次粒子径が大きくなるため、カラーフィルタ用着色組成物の着色料としては好ましくない。

【0020】ソルトミリングにおいて水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等を用いることができるが、価格の点から塩化ナトリウム（食塩）を用いるのが好ましい。ソルトミリングする際に用いる無機塩の量は、処理効率と生

産効率の両面から、粗製顔料の0.5～20重量倍、特に1～10重量倍であることが好ましい。

【0021】水溶性有機溶剤は、粗製顔料および水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解（混和）し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。但し、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点120℃以上の高沸点溶剤が好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えば、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。

【0022】ソルトミリング時には、顔料化処理後に得られる顔料を乾燥する際の強い凝集を防止し、容易に透明樹脂に分散できるようにするため、樹脂を併用することができる。ソルトミリング時に樹脂を併用することにより、柔らかい粉体顔料を得ることができる。ソルトミリングに用いる樹脂としては、室温で固体で、水不溶性で、かつ上記有機溶剤に少なくとも一部可溶であるものが好ましく、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等が用いられる。天然樹脂としてはロジンが代表的で、変性天然樹脂としてはロジン誘導体、繊維素誘導体、ゴム誘導体、タンパク誘導体およびそれらのオリゴマーが用いられる。合成樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。天然樹脂で変性された合成樹脂としてはロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等が挙げられる。樹脂の使用量は、粗製顔料に対して5～100重量%の範囲であることが好ましい。

【0023】ソルトミリング時には、上記樹脂の他に、顔料分散助剤、可塑剤等の添加剤、あるいは一般に体質顔料として知られている炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ等の無機顔料を併用してもよい。また、色相を調整するために他の顔料と混合して処理を行ってもよい。

【0024】本発明の緑色着色料を分散させる着色料担体は、上述したように、透明樹脂、その前駆体またはそれらの混合物により構成される。透明樹脂は、可視光領域の400～700nmの全波長領域において透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の樹

脂である。透明樹脂には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、および感光性樹脂が含まれ、その前駆体には、放射線照射により硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれ、これらを単独または2種以上混合して用いることができる。本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化するときには、光開始剤等が添加される。

【0025】熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム、セルロース類、ポリブタジエン、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。

【0026】感光性樹脂としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等の反応性の置換基を有する線状高分子にイソシアネート基、アルデヒド基、エポキシ基等の反応性置換基を有する(メタ)アクリル化合物やケイヒ酸を反応させて、(メタ)アクリロイル基、スチリル基等の光架橋性基を該線状高分子に導入した樹脂が用いられる。また、スチレン-無水マレイン酸共重合物や α -オレフィン-無水マレイン酸共重合物等の酸無水物を含む線状高分子をヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル化合物によりハーフエステル化したものも用いられる。

【0027】モノマーおよびオリゴマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0028】光開始剤としては、4-フェノキシジクロアセトフェノン、4-*t*-ブチルジクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエ

ーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光開始剤、チオキサノン、2-クロルチオキサノン、2-メチルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン、2,4-ジイソプロピルチオキサノン等のチオキサノン系光開始剤、2,4,6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(*p*-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系光開始剤およびボレート系光開始剤、カルバゾール系光開始剤、イミダゾール系光開始剤等が用いられる。

【0029】上記光開始剤は、単独あるいは2種以上混合して用いるが、増感剤として、 α -アシロキシムエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。

【0030】本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料およびハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料からなる緑色着色料を、必要に応じて上記光開始剤と共に、着色料担体中に、三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる。また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料とハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料とを別々に着色料担体に分散したものを、ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が上記比率となるよう混合して製造することもできる。

【0031】顔料を着色料担体中に分散する際には、適宜、樹脂型顔料分散剤、界面活性剤、色素誘導体等の分散助剤を含有させることができる。分散助剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大

きいので、分散助剤を用いて顔料を着色料担体中に分散してなる着色組成物を用いた場合には、透明性に優れたカラーフィルタが得られる。

【0032】樹脂型顔料分散剤は、顔料に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、着色料担体と相溶性のある部位とを有し、顔料に吸着して顔料の着色料担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型顔料分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレートなどのポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸（部分）アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩などの油性分散剤；（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加化合物、燐酸エステル系等が用いられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0033】界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、スチレン－アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン－アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどのノニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物などのカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0034】色素誘導体は、有機色素に置換基を導入した化合物であり、本発明に用いられる色素誘導体は色相の関係から緑色または黄色であることが好ましいが、添加量が少なければ青色のものをを用いても良い。有機色素

には、一般に色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。色素誘導体としては、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。

【0035】また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、緑色フィルタに要求されるスペクトルを実現するため黄色顔料を含有させることが好ましい。黄色顔料は特に限定されないが、要求スペクトルに合い、かつ緒耐性に優れた顔料を選択するのが好ましい。具体的には、C.I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、126、127、128、129、138、139、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、199などが挙げられる。これらは、単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。黄色顔料は、単独で着色料担体中に分散して黄色の着色組成物とし、上記緑色着色料を着色料担体中に分散してなる緑色の着色組成物と配合して用いるか、上記緑色着色料と混合して着色料担体中に分散して用いる。

【0036】さらに、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、顔料を十分に着色料担体中に分散させ、ガラス基板等の透明基板上に乾燥膜厚が0.2～5μmとなるように塗布して緑色フィルタセグメントを形成することを容易にするために溶剤を含有させることができる。溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルセロソルブ、メチル-nアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルケトン、石油系溶剤等が挙げられ、これらを単独でもしくは混合して用いる。

【0037】また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安

定剤を含有させることができる。貯蔵安定剤としては、例えばベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、トープチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。

【0038】本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、グラビアオフセット用印刷インキ、水無しオフセット印刷インキ、シルクスクリーン印刷用インキ、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材の形態で調製することができる。着色レジスト材は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または感光性樹脂とモノマー、光開始剤を含有する組成物中に本発明の緑色着色料を分散させたものである。

【0039】本発明の緑色着色料および必要に応じて用いられる黄色顔料は、好ましくは、緑色フィルタセグメントをフォトリソグラフィ法により形成する場合には、緑色着色料と黄色顔料を合計して着色組成物中に1.5〜7重量%の割合で含有され、緑色フィルタセグメントを印刷法により形成する場合には、緑色着色料と黄色顔料を合計して着色組成物中に1.5〜40重量%の割合で含有される。いずれにせよ、顔料（緑色着色料+黄色顔料）は、最終緑色フィルタセグメント中に好ましくは10〜55重量%、より好ましくは20〜50重量%の割合で含有され、その残部は、着色料担体により提供される樹脂質バインダーから実質的になる。緑色着色料と黄色顔料の重量比は、1:1〜2.5:1であることが好ましい。従って、最終緑色フィルタセグメント中に含まれる緑色着色料の量は、5〜39重量%であることが好ましい。

【0040】本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子さらに好ましくは、0.5 μ m以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。

【0041】記述のように、本発明のカラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの青色フィルタセグメント、および少なくとも1つの緑色フィルタセグメントを具備し、ここで、緑色フィルタセグメントは本発明の着色組成物を用いて形成される。赤色フィルタセグメントおよび青色フィルタセグメントは、通常の赤色の着色組成物および通常の青色の着色組成物を用いてそれぞれ形成することができる。

【0042】赤色の着色組成物は、本発明の緑色着色料の代わりに、赤色顔料を用いて得られる組成物である。赤色顔料としては、C.I. Pigment Red 7、14、41、48:1、48:2、48:3、48:4、146、177、178、184、185、187、200、202、208、210、246、254、25

5、264、272を使用することができる。

【0043】また、青色の着色組成物は、本発明の緑色着色料の代わりに、例えばC.I. Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、60等の青色顔料、および必要に応じて調色用として、C.I. Pigment Violet 19、23、27、32、42等の紫色顔料や上記黄色顔料を用いて得られる組成物である。

【0044】本発明のカラーフィルタは、印刷法またはフォトリソグラフィ法により、本発明の着色組成物を用いて透明基板上に各色のフィルタセグメントを形成することにより製造することができる。透明基板としては、ガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板が用いられる。

【0045】印刷法による各色フィルタセグメントの形成は、上記各種の印刷インキとして調製した着色組成物の印刷と乾燥を繰り返すだけでパターン化ができるため、カラーフィルタの製造法としては、低コストで量産性に優れている。さらに、印刷技術の発展により高い寸法精度および平滑度を有する微細パターンを印刷を行うことができる。印刷を行うためには、印刷の版上にて、あるいはブランケット上にてインキが乾燥、固化しないような組成とすることが好ましい。また、印刷機上でのインキの流動性の制御も重要であり、分散剤や体質顔料によるインキ粘度の調整を行うこともできる。

【0046】フォトリソグラフィ法により各色フィルタセグメントを形成する場合は、上記溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製した着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が0.2〜5 μ mとなるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するかもしれないスプレーなどにより現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成したのち、同様の操作を他色について繰り返してカラーフィルタを製造することができる。さらに、着色レジスト材の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィ法によれば、上記印刷法より精度の高いカラーフィルタが製造できる。

【0047】現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。なお、紫外線露光感度を上げるために、上記着色レジスト材を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を

塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【0048】本発明のカラーフィルタは、上記方法の他に電着法、転写法などにより製造することができるが、本発明の着色組成物は、いずれの方法にも用いることができる。なお、電着法は、透明基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめカラーフィルタ層を形成しておき、このカラーフィルタ層を所望の透明基板に転写させる方法である。

【0049】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例および比較例中、「部」とは「重量部」を、「%」とは「モル%」をそれぞれ意味する。まず、実施例および比較例に用いたアクリル樹脂溶液、粗製緑色顔料、緑色顔料について説明する。

【0050】（アクリル樹脂溶液の調製）反応容器にシクロヘキサノン800部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら100℃に加熱して、同温度で下記モノマーおよび熱重合開始剤の混合物を1時間かけて滴下して重合反応を行った。

スチレン	60.0部
メタクリル酸	60.0部
メタクリル酸メチル	65.0部
メタクリル酸ブチル	65.0部
アゾビスイソブチロニトリル	10.0部

滴下後さらに100℃で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル2.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、さらに100℃で1時間反応を続けて、重量平均分子量が約40000のアクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180℃、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20%となるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0051】以下に、粗製緑色顔料の合成法を記す。なお、合成した粗製顔料中の金属の測定は、以下の方法で行った。まず、100mlビーカーに粗製顔料0.5g、硫酸1ml、および硝酸3mlを入れ、ガスコンロで1時間30分加熱して分解後、600℃の電気炉で4時間加熱して分解した。分解物に、塩酸5mlおよび純水25ml入れて溶解し、溶解物を50mlに定容し、ICP原子発光分光分析により金属原子量を測定した。また、粗製顔料中の塩素、臭素の数（1分子内に含まれる平均塩素数および平均臭素数）は、No. 6の濾紙に粗製顔料0.01gを包み、過酸化水素5滴を滴下して、酸素置換した燃焼フラスコ中で燃焼した。燃焼後

0.0mlに定容し、イオンクロマトグラフ分析により測定した。

【0052】〔粗製緑色顔料1〕塩化アルミニウム42.9部および塩化ナトリウム96部の140℃の熔融塩に、銅フタロシアニン6.4部およびアルミニウムフタロシアニン5部を溶解し、温度を保ったまま2時間攪拌した。反応温度を180℃に昇温し、臭素を1時間あたり4.8部で5時間滴下した。その後、塩素を1時間あたり3.0部で2時間導入した。この反応液を水4000部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して197.2部の粗製緑色顔料1を得た。得られた粗製緑色顔料1は、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料90.5%および粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料9.5%からなり、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であり、粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であった。

【0053】〔粗製緑色顔料2〕塩化アルミニウム42.9部および塩化ナトリウム96部の160℃の熔融塩に、銅フタロシアニン6.9部を溶解し、温度を200℃に昇温して2時間攪拌した。反応温度を180℃に下げ、臭素を1時間あたり4.8部で5時間滴下した。その後、塩素を1時間あたり3.0部で2時間導入した。この反応液を水4000部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して196.6部の粗製緑色顔料2を得た。得られた粗製緑色顔料2は、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料58.0%および粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料42.0%からなり、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であり、粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であった。

【0054】〔粗製緑色顔料3〕塩化アルミニウム42.9部および塩化ナトリウム96部の140℃の熔融塩に、アルミニウムフタロシアニン6.5部を溶解し、温度を保ったまま2時間攪拌した。反応温度を180℃に昇温し、臭素を1時間あたり4.8部で5時間滴下した。その後、塩素を1時間あたり3.0部で2時間導入した。この反応液を水4000部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して193.5部の粗製緑色顔料3を得た。得られた粗製緑色顔料3は、粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料のみからなり、1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であった。

【0055】〔粗製緑色顔料4〕塩化アルミニウム42.9部および塩化ナトリウム96部の130℃の熔融塩に、銅フタロシアニン6.5部を溶解し、温度を保ったまま2時間攪拌した。反応温度を180℃に昇温し、臭素を1時間あたり4.8部で5時間滴下した。その後、塩素

を1時間あたり30部で2時間導入した。この反応液を水4000部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して193.5部の粗製緑色顔料4を得た。得られた粗製緑色顔料4は、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料97%および粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料3%からなり、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であり、粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であった。

【0056】〔粗製緑色顔料5〕ピフェニル255部およびナフタリン45部、フタロジニトル128部、四塩化チタン48部、ピリジン2部を混合して200℃に加熱・反応後、ろ過、乾燥粉碎して粗製チタニウムフタロシアニンを得た。次いで、塩化アルミニウム200部および塩化ナトリウム40部を加熱して120℃の共融塩とした後、粗製チタニウムフタロシアニン40部を添加し30分攪拌した。反応温度を180℃に上げ、臭素を1時間あたり30部で5時間滴下した。その後、塩素を1時間あたり20部で2時間導入した。この反応液を水2500部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して粗製緑色顔料5を得た。得られた粗製緑色顔料5は、粗製ハロゲン化チタニウムフタロシアニン顔料58.0%および粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料42.0%からなり、粗製ハロゲン化チタニウムフタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であり、粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であった。

【0057】〔粗製緑色顔料6〕塩化アルミニウム80部、塩化ナトリウム10部および硫酸ナトリウム10部の150℃の熔融塩に、銅フタロシアニン20部を溶解し、反応温度を160℃に昇温し、臭素を1時間あたり7.4部で6時間滴下した。その後、反応液を180℃に昇温し、塩素を1時間あたり4部で5時間導入した。この反応液を水1000部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して45.4部の粗製緑色顔料6を得た。得られた粗製緑色顔料6は、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料99.9%および粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料0.1%からなり、粗製ハロゲン化銅フタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であり、粗製ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料1分子内に含まれる平均臭素数は13.5個、平均塩素数は2.5個であった。

【0058】次に、下記の方法で粗製緑色顔料を顔料化処理し、緑色顔料を製造した。

〔緑色顔料1〕粗製緑色顔料4:500部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に

仕込み、120℃で4時間混練した。次にこの混練物を5リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、490部の緑色顔料1を得た。なお、緑色顔料1は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料97%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料3%からなるものであった。

【0059】〔緑色顔料2〕粗製緑色顔料4:345部、粗製緑色顔料1:155部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、120℃で4時間混練した。つぎにこの混練物を5リットルの温水に投入し、70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥、490部の緑色顔料2を得た。なお、緑色顔料2は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料95%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料5%からなるものであった。

【0060】〔緑色顔料3〕粗製緑色顔料1:500部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、緑色顔料1と同様の操作を行い、490部の緑色顔料3を得た。なお、緑色顔料3は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料90.5%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料9.5%からなるものであった。

【0061】〔緑色顔料4〕粗製緑色顔料4:282部、粗製緑色顔料2:218部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、緑色顔料1と同様の操作を行い、490部の緑色顔料4を得た。なお、緑色顔料4は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料79.0%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料21.0%からなるものであった。

【0062】〔緑色顔料5〕粗製緑色顔料4:154部、粗製緑色顔料2:346部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、緑色顔料1と同様の操作を行い、490部の緑色顔料5を得た。なお、緑色顔料5は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料70.0%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料30.0%からなるものであった。

【0063】〔緑色顔料6〕粗製緑色顔料2:500部、塩化ナトリウム:500部、およびジエチレングリコール:250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、緑色顔料1と同様の操作を行い、490部の緑色顔料6を得た。なお、緑色顔料6は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料58.0%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料42.0%からなるものであ

た。

【0064】〔綠色顔料7〕粗製綠色顔料4：410部、粗製綠色顔料5：90部、塩化ナトリウム：500部、およびジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、綠色顔料1と同様の操作を行い、490部の綠色顔料7を得た。なお、綠色顔料7は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料79.5%、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料10.0%およびハロゲン化チタニウムフタロシアニン顔料10.5%からなるものであった。

【0065】〔綠色顔料8〕粗製綠色顔料6：500部、塩化ナトリウム：500部、およびジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、綠色顔料1と同様の操作を行い、490部の綠色顔料8を得た。なお、綠色顔料8は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料99.9%およびハロゲン化アルミニウム*

綠色顔料1	4.5部
アクリル樹脂溶液	24.0部
トリメチロールプロパントリアクリレート	5.4部
(新中村化学社製「NKエステルATMPT」)	
光開始剤(チバガイギー社製「イルガキュアー907」)	0.3部
増感剤(保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)	0.2部
シクロヘキサノン	65.1部

【0069】〔実施例2〜7〕綠色顔料1を綠色顔料2〜7に変えた以外は、実施例1と同様にしてアルカリ現像型感光性着色組成物を作製した。

〔比較例1〕綠色顔料1を綠色顔料8に変えた以外は、実施例1と同様にしてアルカリ現像型感光性着色組成物を作製した。

〔比較例2〕綠色顔料1を綠色顔料9に変えた以外は、実施例1と同様にしてアルカリ現像型感光性着色組成物を作製した。

【0070】実施例1〜7および比較例1〜2で得られた感光性着色組成物を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に、スピナーを用いて500rpm、1000rpm、1500rpm、2000rpmの回転数で塗布し、膜厚が異なる4種の塗布基※

* ムフタロシアニン顔料0.1%からなるものであった。

【0066】〔綠色顔料9〕粗製綠色顔料3：450部、粗製綠色顔料6：50部、塩化ナトリウム：500部、およびジエチレングリコール：250部をステンレス製1ガロンニーダーに仕込み、綠色顔料1と同様の操作を行い、490部の綠色顔料9を得た。なお、綠色顔料9は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料9.9%およびハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料90.1%からなるものであった。

10 【0067】次に、これらの綠色顔料を用いて、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料とハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の配合比を変えた綠色の感光性着色組成物(レジスト材)を作製した。

【0068】〔実施例1〕下記組成の混合物を均一に分散攪拌混合した後、1μmのフィルタで濾過してアルカリ現像型感光性着色組成物を作製した。

※板を得た。次に、70℃で20分乾燥後、超高压水銀ランプを用いて、積算光量150mJで紫外線露光を行った。塗布基板を230℃で1時間加熱、放冷後、得られた綠色塗膜のC光源での色度(Y, x, y)を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP100」)を用いて測定した。4組の色度・分光測定結果から、400〜700nm波長の分光透過率の最小値が1%になる時の最大透過率(Tmax)、xおよびyを求めた。さらに1000rpmの塗布基板の表面状態を光学顕微鏡(オリンパス光学社製「BX60」)で観察した。結果を表1に示す。

【0071】

〔表1〕

例	Y	x	y	Tmax	Tmin	表面状態
実施例1	84.21	0.2526	0.4679	90.7%	1.0%	○
実施例2	85.32	0.2541	0.4583	91.3%	1.0%	○
実施例3	88.75	0.2572	0.4433	91.8%	1.0%	○
実施例4	87.75	0.2626	0.4444	92.2%	1.0%	○
実施例5	69.12	0.2665	0.4416	92.2%	1.0%	○
実施例6	70.38	0.2714	0.4427	92.4%	1.0%	○
実施例7	66.82	0.2584	0.4434	91.8%	1.0%	○
比較例1	82.53	0.2501	0.4782	90.5%	1.0%	○
比較例2	67.22	0.3189	0.4175	77.2%	1.0%	○

【0072】表1に示すように、本発明の着色組成物を用いて得られた綠色塗膜は、いずれも色度xが0.25〜0.34の範囲および色度yが0.43〜0.58の範囲のときに、明度Yが大きく、また、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料の含有量が80モル%以下の範囲内では、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン

顔料の含有量が多いほど明度が大きくなっている。これに対して、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料の含有量が0.1%と本発明の範囲より少ない比較例1の綠色塗膜は明度が小さい。また、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料の含有量が90%と本発明の範囲より多い比較例2の綠色塗膜は、明度Yは67と大き

な値を示すが、 y が 0.4175 と小さい値を示すので、緑色としては色が薄く、緑色フィルターセグメントとしては適していない。

【0073】次に、調色するために、緑色顔料と黄色顔料 (C.I. Pigment Yellow 150) を併用して、緑色の感*

緑色顔料 1	3.6 部
黄色顔料 (PY 150)	0.9 部
アクリル樹脂溶液	24.0 部
トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学社製「NKエステルATMPT」)	5.4 部
光開始剤 (チバガイギー社製「イルガキュアー 907」)	0.3 部
増感剤 (保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)	0.2 部
シクロヘキサノン	65.1 部

【0074】〔実施例 9～13〕緑色顔料の種類、および緑色顔料と黄色顔料の割合 (重量比) を表 2 に記載したように変えた以外は、実施例 8 と同様にしてアルカリ現像型感光性着色組成物を作製した。

【0075】実施例 8～13 で得られた感光性着色組成物を、100mm×100mm、1.1mm 厚のガラス基板上に、スピンコーターを用いて、 $x=0.317$ 、 $y=0.4703$ になるような膜厚に塗布した。次に、70℃で 20 分乾燥後、超高圧水銀ランプを用いて、積算光量 150mJ で紫外線露光を行った。塗布基※

* 光性着色組成物 (レジスト材) を作製した。

〔実施例 8〕下記組成の混合物を均一に分散攪拌混合した後、1μm のフィルタで濾過してアルカリ現像型感光性着色組成物を作製した。

※板を 230℃で 1 時間加熱して放冷後、顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「OSP-SP100」) を用いて、得られた緑色塗膜の D65 光源での明度 (Y)、最大透過率 (Tmax)、最小透過率 (Tmin)、コントラストを求めた。さらに塗膜の表面状態を光学顕微鏡 (オリンパス光学社製「BX60」) で観察した。結果を表 2 に示す。

【0076】

【表 2】

サンプル	グリーン顔料	G顔料	Y顔料	Y	Tmax	Tmin	コントラスト	表面状態
実施例8	顔料1	75:26	79.03	94.37%	15.80%	1880	○	
実施例9	顔料2	76:24	79.34	94.28%	15.32%	1920	○	
実施例10	顔料3	78:22	79.95	94.66%	15.02%	1970	○	
実施例11	顔料4	82:18	80.34	94.44%	14.68%	2010	○	
実施例12	顔料5	85:15	80.76	94.43%	13.45%	2050	○	
実施例13	顔料6	87:13	80.54	94.40%	11.44%	2110	○	

【0077】表 2 に示すように、本発明の着色組成物を用いて得られた緑色塗膜は、 x と y (色相) を黄色顔料によって合わせた場合においても、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料の含有量が多いほど明度が大きくなる。また、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料の含有量が 80 モル% 以下の範囲内では、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料の含有量が多いほど *

★ど、調色に用いる黄色顔料の量が少なくすみ、それとともにコントラストが向上している。

【0078】次に、緑色感光性着色組成物と同様にし、下記組成の青色感光性着色組成物および緑色感光性着色組成物を調製し、該 2 種の着色組成物および実施例 1～13 で得られた緑色感光性着色組成物を用いて、下記の方法でカラーフィルタを作製した。

〔青色感光性着色組成物〕

青色顔料 : C.I. Pigment Blue 15 : 6 (東洋インキ製造社製「リオノールブルー ES」)	4.5 部
アクリル樹脂溶液	24.0 部
トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学社製「NKエステルATMPT」)	5.4 部
光開始剤 (チバガイギー社製「イルガキュアー 907」)	0.3 部
増感剤 (保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)	0.2 部
シクロヘキサノン	65.1 部

【0079】

〔赤色感光性着色組成物〕

赤色顔料 : C.I. Pigment Red 254 (チバガイギー社製「イルガフオーレッド B-CF」)	4.0 部
赤色顔料 : C.I. Pigment Red 177 50	0.5 部

(チバガイギー社製「クロモフタルレッド A2B」)

アクリル樹脂溶液

24. 0部

トリメチロールプロパントリアクリレート

5. 4部

(新中村化学社製「NKエステルATMPT」)

光開始剤 (チバガイギー社製「イルガキュアー907」)

0. 3部

増感剤 (保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)

0. 2部

シクロヘキサノン

65. 1部

【0080】 ガラス基板の一方の表面上に、上記感光性着色組成物をスピンコーターを用いて塗布し、70℃、20分熱風オーブンで乾燥した後、幅100μmのストライプ状の開口部を有するフォトマスクを介して紫外線露光し、5重量%炭酸ナトリウム水溶液で未露光部を洗い流し、230℃、30分熱風オーブンでベークして、100μm幅のストライプ状の赤色フィルタセグメント、青色フィルタセグメントおよび緑色フィルタセグメントを具備するカラーフィルタを作製した。得られたカラーフィルタは、すべて白色の明度が高かった。

【0081】

*

* 【発明の効果】 本発明の着色組成物は、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料とハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料とを特定の比率で含有することにより、透過波長領域が長波長側にシフトしているため、極めて明度の高い緑色フィルタセグメントを基板上に形成することができる。本発明の着色組成物を用いて形成される緑色フィルタセグメントを具備するカラーフィルタは、カラー液晶表示装置に高明度と高彩度とを同時に付与することができ、透過型・反射型のカラー液晶表示装置ならびに固体撮像素子の色分解用カラーフィルタとして好適である。

フロントページの続き

(72) 発明者 豊田 一郎
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

※ Fターム(参考) 2H025 AA10 AA11 AB13 AC01 AD01
BC13 BC42 CC11

(72) 発明者 平澤 裕次
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

2H048 BA02 BA45 BA47 BB02 BB42
BB46 CA04 CA14 CA19

(72) 発明者 澤村 正志
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

4J039 AB02 AD03 AD04 AD05 AD07
AD08 AD10 AD14 AD15 AD21
AE02 AE03 AE04 AE05 AE06
AE08 BA30 BA32 BA35 BA37
BA38 BA39 BC05 BC61 BE01
EA20 EA33

※